

Structure and Reactions of Hypercoordinate Silicon, Germanium and Tin Compounds Having Tropolonato and Related Ligands

著者	張 洛成
号	39
学位授与番号	1472
URL	http://hdl.handle.net/10097/38368

氏名・（本籍）	Zhang 張	Luoc 洛	Cheng 成
学位の種類	博士（理学）		
学位記番号	理博第1472号		
学位授与年月日	平成8年3月26日		
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当		
研究科、専攻	東北大学大学院理学研究科 （博士課程）化学専攻		
学位論文題目	Structure and Reactions of Hypercoordinate Silicon, Germanium, and Tin Compounds Having Tropolonato and Related Ligands （トロポロンートおよび関連配位子を有する高配位ケイ素、 ゲルマニウム、およびスズ化合物の構造と反応）		
論文審査委員	（主査） 教授 吉 良 満 夫 教授 吉 藤 正 明 教授 山 本 嘉 則 助教授 関 口 章		

論文目次

General Introduction

Chapter 1. Synthesis and Structures of Neutral Hexacoordinate Organosilicon
Compounds Having Tropolonato Ligand

Chapter 2. Comparison of Structures among Diphenyl Bis(tropolonato) Silicon,
Germanium, and Tin Compounds

Chapter 3. Structures of T₄M (T = Tropolonato, M = Si, Ge, and Sn) Type Compounds

Chapter 4. Synthesis and Reactions of Hypercoordinate Allylsilicon Compounds
Having Tropolonato Ligand

Chapter 5. Enantioselective Allylation of Aldehydes Using Tartrate Ester Modified
Allylsilanes

論文内容要旨

序章

トロポロンは非ベンゾノイド芳香族の典型的な化合物として古くから知られており、金属イオンと錯体を形成することについても多数の研究例がある。トロポロナート配位子は2座配位子として金属イオンと錯体を形成し、この時、トロポロナート環は安定な6 π カチオン構造の寄与があり、分子内対カチオンとして働くことが出来る。トロポロナート配位子を含むケイ素、ゲルマンおよびスズなど5配位および6配位の14族金属錯体についてもいくつか報告例がある。しかし、これら殆どが無機化合物であり、構造も不明な点が多い。有機ケイ素化合物としてトリアルキルシリル置換トロポロンが知られているがこのものはケイ素上4配位であり、溶液中速やかに互変異性化がすることが報告されている。この際、ケイ素上5配位状態は遷移状態、若しくは短寿命な中間体にすぎない。このように14族金属の配位子としてトロポロナートは興味ある挙動を示すがこれまでの知見は断片的なものにすぎない。本論文ではトロポロナートを配位子とする高配位14族金属化合物の合成、構造及び反応について系統的に研究を行った。

第1章 トロポロナート配位子を有する中性6配位有機ケイ素化合物の合成、構造及び反応

6配位ケイ素化合物については多くの単離例がある。しかし、ケイ素上にアルキル基やアリール基など有機基を二つ以上有するものは極めてまれである。本章ではトロポロナート配位子を用いて、ケイ素上にアルキルまたはアリール基などを二つ有する6配位化合物(1)を一般的に合成できることを見出し、その構造及び反応性について検討を行った。化合物1の合成は式1に示したように行った。興味深いことにジメトキシシランを大過剰に用いてもケイ素上には二つのトロポロンが導入され、トロポロンの一置換体は全く生成しなかった。これらの化合物の ^{29}Si NMRのシグナルは-104 から -145 ppm に現れた。これらの化学シフトは高配位ケイ素に特徴的なものである。また、1のカルボニル基の伸縮振動波数は1594-1596 cm^{-1} であり、トロポロン及びトロポロンのメチルエーテルより低波数側に現れ、1においても、トロポロンのカルボニル酸素がケイ素と強く相互作用していることが示唆された。X線結晶解析により得られた1bの分子構造を図1に示した。1bはやや歪んだ8面体構造を有し、ケイ素上6配位状態を取っていること、及びケイ素上の2つの置換基はお互いcis位置を占めていることが明らかになった。また、七員環上C-C結合交替の程度は小さく、1は分子内対カチオンとしてトロピリウムイオンを含む構造1'の寄与が大きいことなどが分かった。重クロロホルム中での1aの ^{13}C NMRスペクトルの温度依存性を図2に示した。低温203 Kでは低磁場領域に7本のシグナルが現れるが、温度の上昇に伴ってシグナルが融合し、室温では4本のシャープなシグナルになった。これは式2に示したように、溶液中トロポロンの二つの酸素の位置が交換するような異性化が起きている事を示している。この動的過程のメカニズムを明らかにする目的でジ置換フェニル誘導体の反応速度に及ぼす置換基効果を調べた。重クロロホルム中、25℃における相対速度定数の対数をハメットの σ に対してプロットすると良好な直線関係が得られた。 ρ 値は-2.62であり、強い電子供与性の置換基がつく程、速度の増大する事がわかった。この反応の活性化エントロピーはいずれも正であり、置換基による変化の大きいこ

とが特徴的である (表 1)。一方、活性化エンタルピーの置換基による変化は小さく、この置換基効果は主としてエントロピーによって支配されている。また DMSO 中での反応速度はクロロホルム中より著しく低下した。これらの結果に基づいてビストロポロナートケイ素化合物 **1** の分子内異性化の機構として **1** の一つの Si-O 結合が開裂し、五配位の中間体を經由し、擬回転ののち再結合する機構を提唱した (スキーム 1(a))。

第 2 章 ビストロポロナートケイ素、ゲルマニウム、およびスズ化合物の構造

本章ではケイ素と同族の元素であるゲルマニウムおよびスズのジフェニルビストロポロナート誘導体 **2** および **3** を合成し、中心金属の変化に伴った構造変化を X 線結晶構造解析と PM 3 計算方法を用いて検討した。X 線結晶解析によって、ケイ素、ゲルマニウム及びスズの化合物はいずれもやや歪んだ八面体構造を有しており、二つのフェニル基が cis 位置を占めていることが明らかになった。また正八面体構造からの歪みの程度は $\text{Si} < \text{Ge} < \text{Sn}$ の順に大きくなることが示された (図 3)。これらの誘導体の ^{13}C NMR スペクトルでは **1** とほぼ同じ様な温度変化をしめした。興味深いことに **2** および **3** の反応速度は **1b** に比べ共に著しく大きくなっており、活性化エントロピーも負の値を示した (表 2)。これらの結果に基づいて **2** 及び **3** の異性化反応は **1** とは異なって六配位を保持したまま捻れて異性化する機構が妥当であると結論された (スキーム 1(b))。

第 3 章 ケイ素、ゲルマニウム、およびスズのテトラキストロポロナート化合物の構造

形式上トロポロナート環を 4 つ含むケイ素、ゲルマニウム及びスズ化合物は既に合成されているがその構造は不明のままであった。本章ではこれら化合物を簡便な方法で合成し (式 3)、その構造について詳しく検討をおこなった。これらの構造は NMR および X 線結晶構造解析より決定した。4 と 5 の ^1H NMR スペクトルでは低磁場側に 2 種類の七員環上のプロトンシグナルがそれぞれ 3 : 1 の割合で現れた。これらと異なって、スズ化合物 **6** の ^1H NMR では 1 種類の七員環プロトンのみが観測された。これらの結果はケイ素及びゲルマニウム化合物は溶液中それぞれ 3 つのトロポロナートが金属上に配位した 6 配位の、スズは 8 配位の構造を保持していることを示唆した。X 線結晶構造解析より得られた **4b** 及び **6** の分子構造を図 4 に示した。固体状態で **4b** の 3 つのトロポロナートは 2 座配位としてケイ素上に配位し、もう一つのトロポロナートは対アニオンとしてイオン体を形成していること、**6** では 4 つのトロポロナート配位子がほぼ等価にスズ上に配位していることなどが明らかになった。この固体状態での結果は溶液中での構造と良く一致している。また PM 3 方法を用いてテトラキストロポロナート金属化合物の分子軌道計算を行い、最適化構造について考察した。図 5 には最適化構造の生成エネルギーを示した。ケイ素およびゲルマニウムの場合にはいずれもイオン対構造が最安定であり、これに対して 8 配位構造は非常に不安定であることが示された。一方、スズの場合は 8 配位構造がエネルギー的に安定であり、イオン性構造の方が不安定であることが示された。これらの計算結果は実験結果と良く一致するものである。

第4章 トロポロン配位子を有する高配位アリルケイ素化合物の合成及び反応

トロポロンとアリルケイ素化合物の反応により新規高配位アリルケイ素化合物を合成し、その反応性について検討した。アリルジクロロメチルシランとトロポロンとを反応させると、アリル基がケイ素からトロポロン環上に転位し、中性の5配位有機ケイ素化合物(7)が得られた(式4)。X線構造解析により7aはケイ素上やや歪んだ三方両錘構造を有する5配位状態を取っていることが明らかになった(図6)。興味深いことにトロポロンとジアリルジクロロシランの反応では一つのアリル基は七員環上に転位するが残りのアリル基は転位せず、結果として5配位アリルケイ素化合物(9a-b)が得られた。これは分子内中性の5配位アリルケイ素化合物の初めての単離例である。一方、ジプレニルジクロロシランを用いて-35℃で反応を行うと6配位ケイ素化合物(10)が得られた。化合物10の ^{29}Si NMRでは-111.5 ppmにシグナルが現れ、6配位ケイ素化合物に特徴的な非常に高磁場シフトを示した。これは6配位アリルケイ素化合物の初めての単離例である。6配位化合物10は低温で安定に単離されたが、このものは室温で速やかに9bに変化した($k = 4.8 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$; $\Delta H \neq 78 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta S \neq -61 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)。この極めて高い反応性は先に吉良、櫻井らがトリフルオロアリルシランのアリル化反応において提唱した6配位6員環遷移状態機構を強く支持するものである。また興味深いことに5配位化合物9が触媒無しで、芳香族アルデヒドだけではなく脂肪族アルデヒドとも室温で容易に反応し、対応するホモアリルアルコールを高収率で与えることを見出した。

第5章 酒石酸エステル配位子を有するアリルケイ素化合物の合成及び不斉アリル化反応

これまでにアリルケイ素を用いた不斉アリル化反応の試みがいくつかなされている。しかしそのエナンチオ選択性は高くはない。本章では光学活性酒石酸エステルをケイ素上に導入したアリルケイ素化合物11を合成し、11を用いるアルデヒドの不斉アリル化反応について検討した。その結果、11は種々のアルデヒドとトルエン中無触媒下温和な条件下で反応し、対応するホモアリルアルコールを高収率(70-90%)かつエナンチオ選択的($\sim 80\%$ ee)に与えることを見出した。この反応について以下のような知見を得た。1) トルエンのような非極性溶媒を用いる方が塩化メチレン、THF、DMFのような極性溶媒中より高いエナンチオ選択性を示した。2) 酒石酸エステル上の置換基としてメチル基よりシクロドデシル基のような立体的に嵩高い置換基を有するものがより高いエナンチオ選択性を示した。3) ケイ素上の置換基 R^1 が塩素やアルコキシ基など電気陰性基である方がアルキル基の場合より高いエナンチオ選択性を示した。このとき、主生成物の絶対配位置はアルキル基の場合と逆であった。このアリル化反応における不斉発現は5配位ケイ素中間体および6員環遷移状態における立体化学的要請に基づいて理解された(スキーム2)。

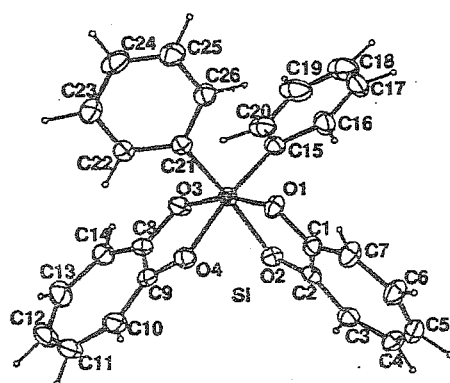
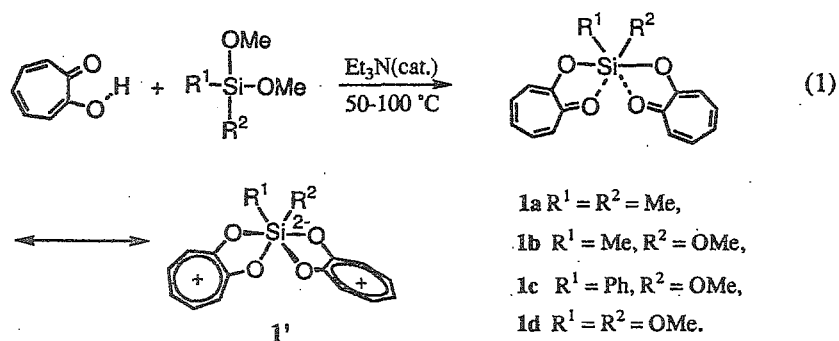


Figure 1. ORTEP drawing of 1b

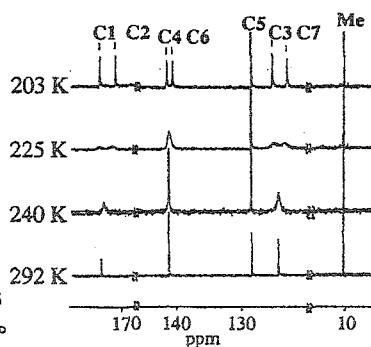


Figure 2. Temperature-dependent ¹³C NMR spectra of 1a in CDCl₃.

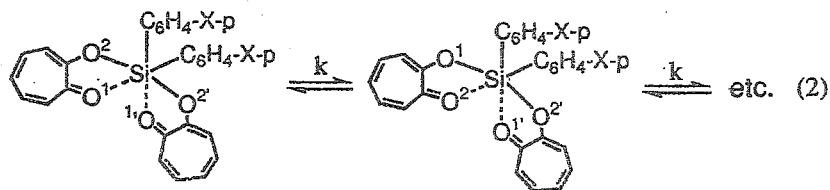


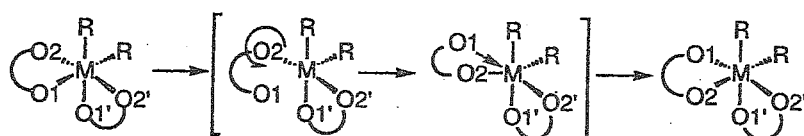
Table 1. Kinetic Data for Intramolecular Rearrangement of *p*-Substituted diphenylbis(tropolonato)silicon Compounds in CDCl₃

X	k/s ⁻¹ ^a	ΔH [‡] /kJ·mol ⁻¹	ΔS [‡] /J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
CF ₃	1.21	83	37
Cl	6.36	78	30
H	31.5	79	51
CH ₃	96.1	88	91
CH ₃ O	101.0	89	92

^a Rate constants at 298 K.

Scheme 1

a) Bond Rupture-Recombination Mechanism



b) Twist Mechanism

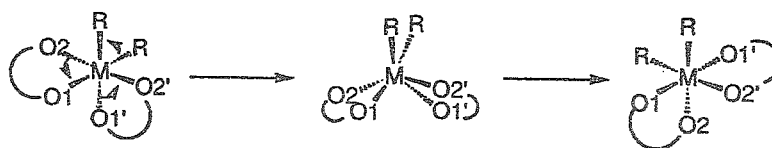


Table 2. Kinetic Data for Intramolecular Rearrangement of T_2MPh_2 ($M = Si, Ge, Sn$) Compounds in $CDCl_3$

M	k/s^{-1}^a	$\Delta H^\ddagger/kJ \cdot mol^{-1}$	$\Delta S^\ddagger/J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
Si (1)	31.5	79	51
Ge (2)	2.6×10^4	42	-18
Sn (3)	7.9×10^4	43	-3

^a Rate constants at 298K.

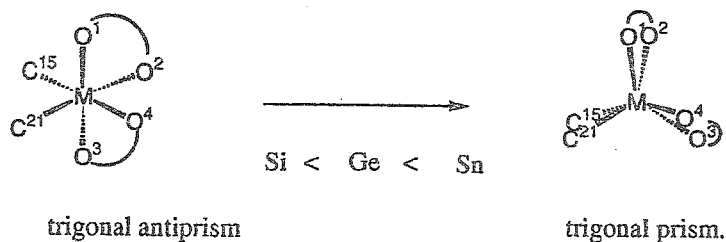


Figure 3. A projected view of the MO_4C_2 ($M = Si, Ge, \text{ and } Sn$) coordination sphere as trigonal antiprism and trigonal prism illustrating the degree of distortion .

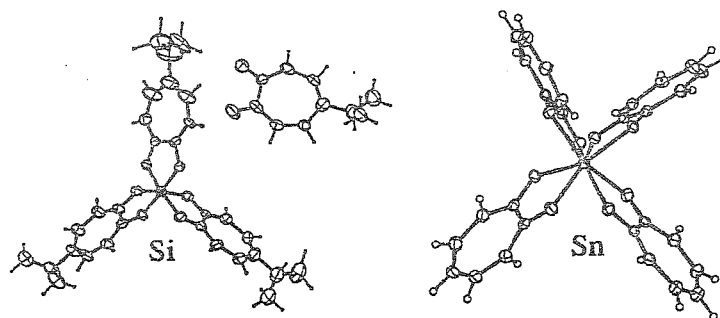
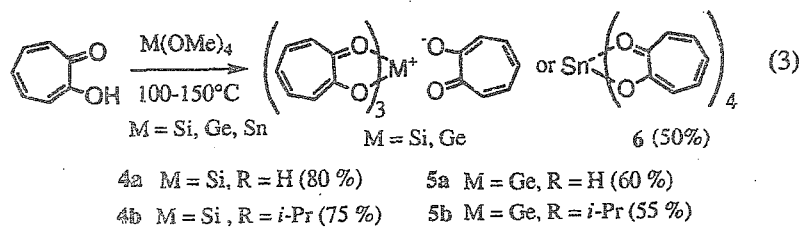


Figure 4. ORTEP drawing of $\text{T}_3\text{Si}^+\text{T}$ (4b) and T_4Sn (6)

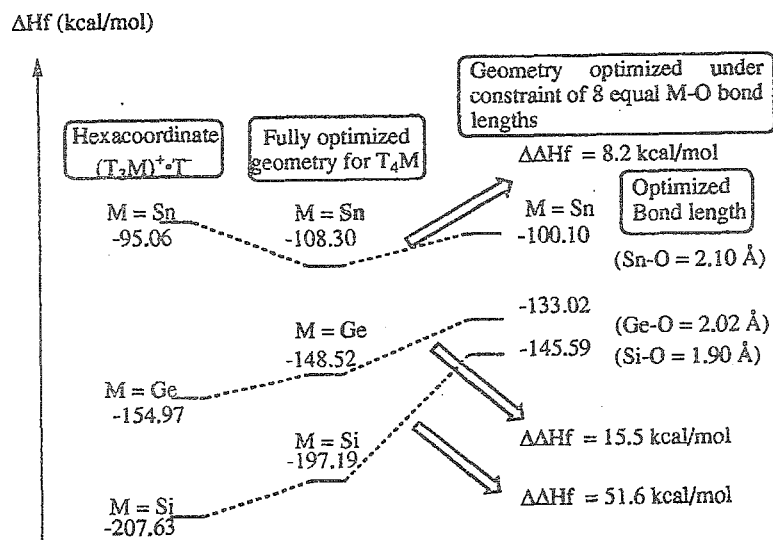


Figure 5. Energy Diagram for PM3 Calculated Structures of T_4M (M = Si, Ge, Sn)

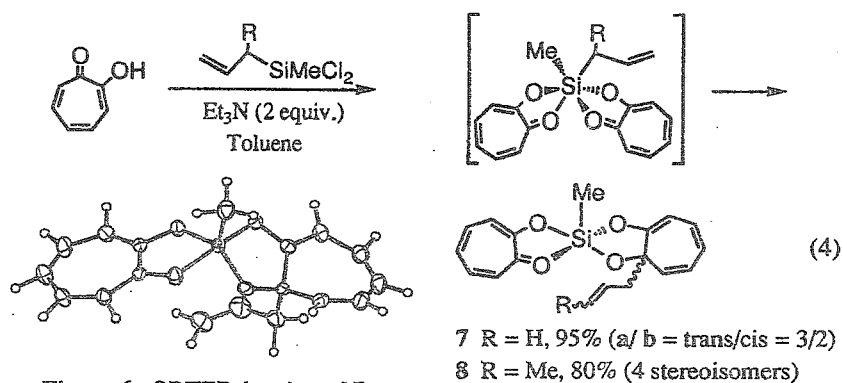
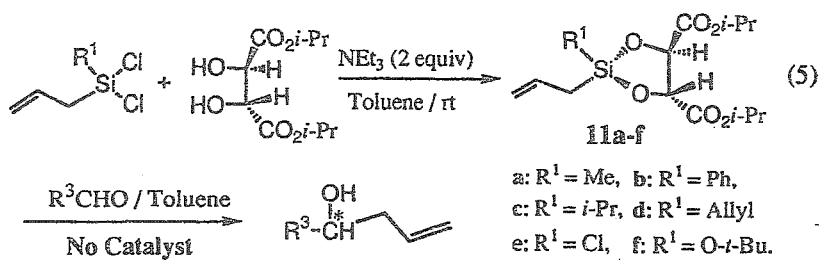
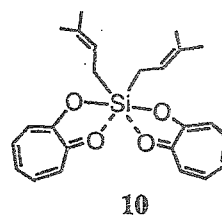
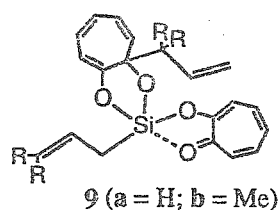
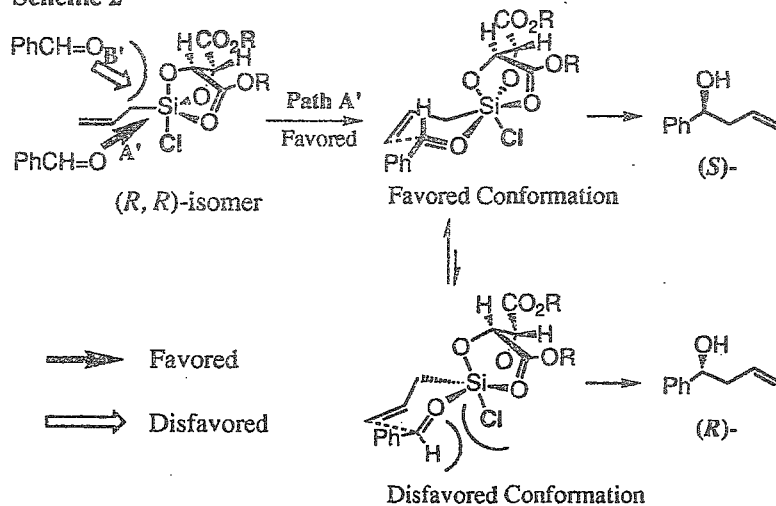


Figure 6. ORTEP drawing of 7a



Scheme 2



論文審査の結果の要旨

トロポロンは非ベンゼノイド芳香族の典型的な化合物として古くから知られている。関連するトロポロナート配位子は2座配位子として配位し、その際に安定な6 π カチオン構造を取り、分子内対カチオンとして働くことが出来るので、金属イオンとの錯形成能に優れている。張洛成提出の論文はトロポロナート配位子のこのような特徴に着眼し、トロポロナートおよび関連配位子によって安定化された中性高配位ケイ素、ゲルマニウム、スズ化合物の合成、構造及び反応を系統的に研究したものである。従来不明のままであったトロポロナート配位子を含む種々の14族金属5配位および6配位化合物の構造をX線構造解析とNMRを用いて明らかにし、また、2座配位子としてのトロポロナート配位子の特徴を巧み引き出して、新たに酒石酸エステルを配位子として含むアリルシランを用いたアルデヒドの不斉アリル化を開発し、高配位14族金属化学の新しい領域を拓くことに成功した。

第1章および第2章ではトロポロナート配位子を用いて、従来一般的合成法のなかった14族金属上にアルキルまたはアリアル基などを二つ有する6配位化合物の合成法を確立した。また、このようにして得られたその溶液および固体中の構造を各種NMR、赤外吸収スペクトル、およびX線結晶解析により明らかにし、溶液中の動的過程について詳しく解析した。中心金属の変化に伴う構造変化、動的過程の機構の変化について詳しい考察を加えた。

第3章では従来構造が不明のままであったケイ素、ゲルマニウム、およびスズのテトラキストロポロナート化合物の構造をNMRおよびX線結晶構造解析により決定し、ケイ素及びゲルマニウム化合物はそれぞれ3つのトロポロナート基が金属上に配位した6配位カチオンとトロポロナートイオンとのイオン対として存在し、一方、スズは4つのトロポロナート基が配位した8配位の構造を保持していることを明らかにした。

第4章ではトロポロナート配位子を用いることによってアリル置換6配位ケイ素化合物を初めて単離することに成功し、このものは溶液中速やかに異性化し、アリル基がケイ素からトロポロン環上に転位した中性の5配位有機ケイ素化合物を与えることを発見した。また、このようにして得られる中性5配位アリルケイ素化合物がアルデヒドに対して高い反応性を示すことを明らかにした。

第5章では第4章で明らかになった知見に基づいて、アルデヒドのアリル化試剤として、酒石酸エステル配位子をアリルケイ素化合物に導入した系を開発し、このものを用いてアルデヒドのアリル化反応を無触媒下温和な条件で行うことを示した。このとき、生成するホモアリルアルコールのエナンチオ選択性は基質によっては約80%eeに達することを見出した。

以上の成果は本人が自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有していることを示している。よって、張洛成提出の論文は博士（理学）の学位論文として合格と認める。